

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.411:547.442

СТРУКТУРА ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЛАНТАНА(III)

Лю Юйхань^{1,2}, С.А. Мосягина^{2,3}, П.А. Стабников³, Н.И. Алфёрова³,
И.В. Корольков^{2,3}, Н.В. Первухина³, Н.Б. Морозова³

¹Китайско-российский Хэйлуцзянский университет, Хэйлуцзян, Китай

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Статья поступила 23 сентября 2016 г.

Получен ряд дипивалоилметанатов Ln(III) состава Ln(dpm)₃ (Ln = La, Tm, Yb). Для комплексов Tm(dpm)₃ и Yb(dpm)₃ установлена изоструктурность с Lu(dpm)₃. Определена кристаллическая структура [La(dpm)₃]₂ при 150(2) К (пр. гр. *P*2₁/*n*, *a* = 12,4412(5), *b* = 28,0579(12), *c* = 21,9533(8) Å, β = 105,796(2)°, *V* = 7373,9(5) Å³, *Z* = 4). Исследованное соединение изоструктурно с комплексами [Pr(dpm)₃]₂, [Eu(dpm)₃]₂, [Gd(dpm)₃]₂ и [Tb(dpm)₃]₂. Кристаллическая структура комплекса образована из димерных молекул [La(dpm)₃]₂. Термогравиметрические исследования показали, что летучесть Ln(dpm)₃ возрастает в ряду от [La(dpm)₃]₂ до Yb(dpm)₃. Температуры плавления комплексов близки к известным литературным данным.

DOI: 10.15372/JSC20170433

Ключевые слова: синтез, дипивалоилметанаты Ln(III), кристаллическая структура, летучесть.

В результате поиска в Кембриджской базе структурных данных (CSDB) для дипивалоилметанатов Ln(III) (Ln(dpm)₃) установлено, что кристаллы комплексов легких лантаноидов (от La до Dy) построены из димерных молекул [Ln(dpm)₃]₂ (моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*), а кристаллы комплексов тяжелых лантаноидов (от Tb до Lu) — из молекул Ln(dpm)₃ (ромбическая сингония, пр. гр. *P*mn2₁). В работе [1] установлено, что для комплексов Tb и Dy из гептановых растворов образуются кристаллы моноклинной сингонии, а при сублимации — ромбической. Для соединения [La(dpm)₃]₂ известны только кристаллографические данные, а для комплексов Tm(dpm)₃ и Yb(dpm)₃ данных нет. В связи с этим были синтезированы комплексы ряда лантаноидов, включая соединения La(III), Tm(III) и Yb(III).

Экспериментальная часть. При разработке синтеза руководствовались тремя методами, описанными в литературе [2–4]. Исходными реагентами служили кристаллогидраты хлоридов лантаноидов, чистотой не менее 99 %, дипивалоилметан производства фирмы ДАЛХИМ, чистотой не менее 99 %, и NaOH (ЧДА). Синтез всех комплексов проводили согласно методике: 0,81 г (2,2 ммоль, небольшой избыток) LaCl₃·7H₂O растворили в смеси вода:ацетон (1:2) и добавили 0,26 г (6,6 ммоль) раствора NaOH в воде. Получившийся осадок отделяли на бумажном фильтре, промывали смесью вода:ацетон (1:2), а затем ацетоном. Творожистый осадок добавили к 1,1 г (6 ммоль) Ndpm, помещенного в выпарную чашку. После испарения растворителей сухой остаток перенесли в пробирку, добавили немного толуола и в токе сухого азота при

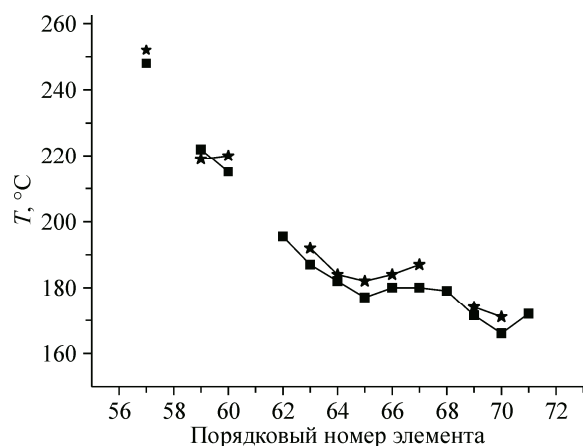


Рис. 1. Температуры плавления дипивалоилметанатов лантаноидов: ■ — данные работы [2], ★ — наши данные

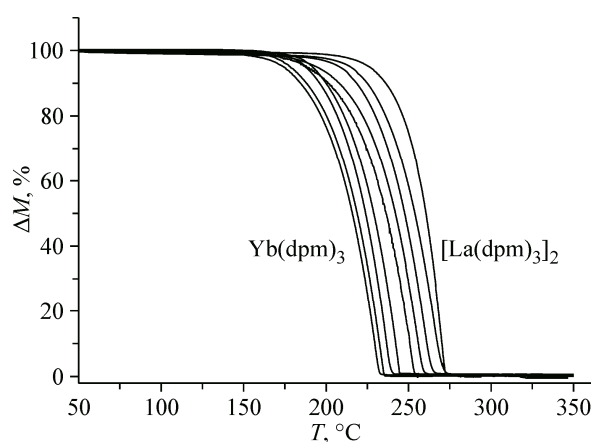


Рис. 2. Кривая потери массы дипивалоилметанатов Ln(III) от Ln до Yb

температуре 110 °С удалили растворитель. Осадок сублимировали в вакуумной градиентной печи ($P = 10^{-2}$ Торр, $T = 200$ °С). Получили 1,0 г $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$, выход 70 %. Комплекс хорошо растворим в большинстве органических растворителей, $T_{\text{пл}}$ комплекса находится в интервале 252—253 °С, что согласуется с данными 248—249 °С [2]. Результаты элементного анализа на С и Н получены на приборе Carlo-Erba 1106. Для $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ найдено, %: С 57,3, Н 8,2, для $\text{LaC}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6$ рассчитано, %: С 57,55, Н 8,34. Для $\text{Tm}(\text{dpm})_3$ найдено, %: С 55,0, Н 7,9, для $\text{TmC}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6$ рассчитано, %: С 55,15, Н 7,99. Для $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ найдено, %: С 54,6, Н 7,8, для $\text{YbC}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6$ рассчитано, %: С 54,83, Н 7,95. На рис. 1 приведены температуры плавления полученных нами комплексов в сравнении с данными работы [2].

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в области 4000—375 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВг и суспензии во фторированном масле. В ИК спектрах лиганда и $[\text{Ln}(\text{dpm})_3]_2$ в области 3100—2800 cm^{-1} наблюдаются структурированные полосы валентных колебаний связей С—Н. В области 1610—1550 cm^{-1} имеются полосы колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$. Деформационные колебания хелатного цикла комплекса проявляются в диапазоне 900—600 cm^{-1} . Полосы валентных колебаний металл—лиганд ($\nu(\text{M}—\text{O})$) комплексов лежат в области 620—470 cm^{-1} (самые интенсивные: 599, 476 cm^{-1} для комплекса La; 611, 486 cm^{-1} для комплекса Tm; 613, 490 cm^{-1} для комплекса Yb).

Термогравиметрические исследования проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Условия проведения экспериментов: масса навески ~7 мг, алюминевый тигель, атмосфера гелия, скорость потока газа 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [5]. Результаты термогравиметрических измерений представлены на рис. 2. Показано, что летучесть дипивалоилметанатов лантаноидов увеличивается от $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ к $\text{Yb}(\text{dpm})_3$. Это можно объяснить димерным строением комплексов легких лантаноидов и мономерным строением комплексов тяжелых лантаноидов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5—50° 2 θ , шаг 0,03° 2 θ , накопление 1 с). Порошки растирали и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Дифрактограмма образца $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ полностью индицируется по монокристалльным данным, т.е. образец однофазен. По данным РФА основная фаза $\text{Tm}(\text{dpm})_3$ изоструктурна монокристаллу $\text{Lu}(\text{dpm})_3$ [6], но имеются два неиндицированных пика. Интенсивность данных пиков составляет 13 и 16 % от интенсивно-

сти максимальной линии $Tm(dpm)_3$. По данным РФА порошковый образец $Yb(dpm)_3$ однофазен и изоструктурен монокристаллу $Lu(dpm)_3$ [6].

Рентгенографическое исследование монокристаллов $Tm(dpm)_3$ и $Yb(dpm)_3$ проводили на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4К CCD по стандартной методике с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). В результате установлено, что кристаллы этих комплексов относятся к ромбической $Pmn2_1$ пространственной группе с параметрами для $Tm(dpm)_3$: $a = 17,91$, $b = 10,52$, $c = 9,74 \text{ \AA}$; для $Yb(dpm)_3$: $a = 17,81$, $b = 10,62$, $c = 9,72 \text{ \AA}$.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы $[La(dpm)_3]_2$ получены при медленном испарении гептановых растворов комплекса в сухой атмосфере. Параметры элементарной ячейки и массив экспериментальных отражений для комплекса $[La(dpm)_3]_2$ при 150 К получены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4К CCD по стандартной методике с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [7]. Структура расшифрована прямым методом [8] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [9, 10]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Часть атомов С и Н *t*-Bu-групп разупорядочены в двух положениях. Детали дифракционного эксперимента и основные кристаллографические данные: $C_{66}H_{114}La_2O_{12}$, $M = 1377,39$, сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,4412(5)$, $b = 28,0579(12)$, $c = 21,9533(8) \text{ \AA}$, $\beta = 105,796(2)^\circ$, $V = 7373,9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,124 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,194 \text{ мм}^{-1}$, $S = 0,944$, $R_1 = 0,0699$ для 10782 отражений с $I > 2\sigma_I$, $wR_2 = 0,1858$ для 18993 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений для $[La(dpm)_3]_2$ депонированы в КБСД (CCDC 1502242).

Описание кристаллической структуры. Комплекс $[La(dpm)_3]_2$ (I) изоструктурен исследованным ранее комплексам $[Pr(dpm)_3]_2$ [1], $[Gd(dpm)_3]_2$ [11], $[Eu(dpm)_3]_2$ [12] и $[Tb(dpm)_3]_2$ [12]. Кристаллическая структура I молекулярная и состоит из дискретных димерных молекул $[La(dpm)_3]_2$ (рис. 3). Два *dpm*-лиганда координированы к атомам лантана(III) бидентатным спо-

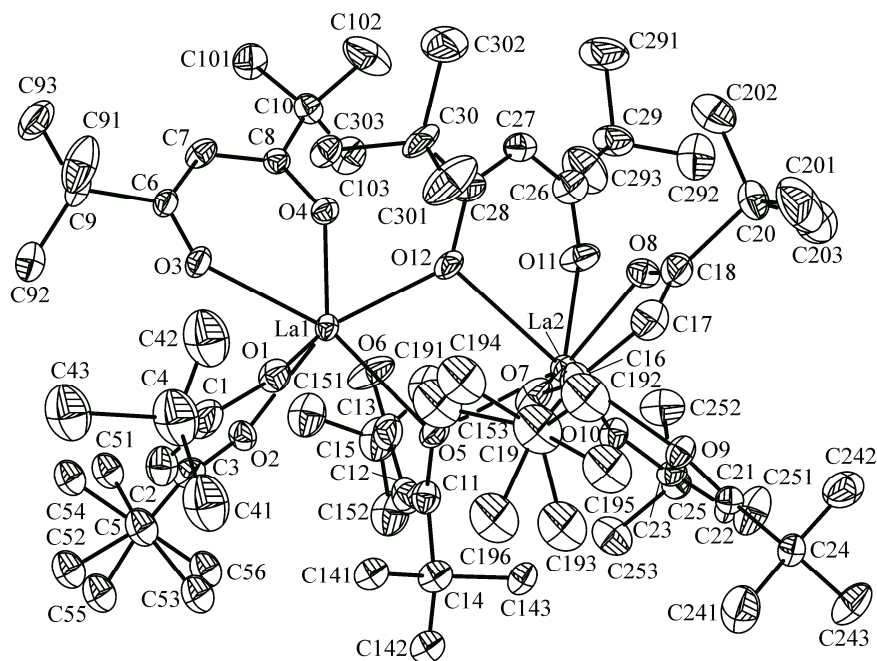


Рис. 3. Строение молекулы $[La(dpm)_3]_2$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50 %) (атомы водорода не приведены)

Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.)
в координационных полиэдрах для $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
La(1)—O(2)	2,391(4)	O(2)—La(1)—O(4)	123,3(2)	O(10)—La(2)—O(8)	123,3(2)
La(1)—O(4)	2,406(4)	O(2)—La(1)—O(1)	73,1(2)	O(10)—La(2)—O(7)	138,0(2)
La(1)—O(1)	2,427(5)	O(4)—La(1)—O(1)	136,9(2)	O(8)—La(2)—O(7)	71,8(2)
La(1)—O(6)	2,434(6)	O(2)—La(1)—O(6)	76,5(2)	O(10)—La(2)—O(9)	68,6(2)
La(1)—O(3)	2,438(5)	O(4)—La(1)—O(6)	79,4(2)	O(8)—La(2)—O(9)	78,6(2)
La(1)—O(12)	2,537(5)	O(1)—La(1)—O(6)	142,1(2)	O(7)—La(2)—O(9)	78,5(2)
La(1)—O(5)	2,560(5)	O(2)—La(1)—O(3)	80,1(2)	O(10)—La(2)—O(11)	80,2(2)
La(2)—O(10)	2,390(5)	O(4)—La(1)—O(3)	68,5(2)	O(8)—La(2)—O(11)	78,4(2)
La(2)—O(8)	2,394(4)	O(1)—La(1)—O(3)	77,3(2)	O(7)—La(2)—O(11)	140,6(2)
La(2)—O(7)	2,411(5)	O(6)—La(1)—O(3)	119,2(2)	O(9)—La(2)—O(11)	120,5(2)
La(2)—O(9)	2,440(5)	O(2)—La(1)—O(12)	151,5(2)	O(10)—La(2)—O(5)	86,8(2)
La(2)—O(11)	2,454(4)	O(4)—La(1)—O(12)	84,8(2)	O(8)—La(2)—O(5)	149,9(2)
La(2)—O(5)	2,488(5)	O(1)—La(1)—O(12)	90,1(2)	O(7)—La(2)—O(5)	86,8(2)
La(2)—O(12)	2,544(5)	O(6)—La(1)—O(12)	106,9(2)	O(9)—La(2)—O(5)	118,4(2)
		O(3)—La(1)—O(12)	119,3(2)	O(11)—La(2)—O(5)	108,5(2)
		O(2)—La(1)—O(5)	84,9(2)	O(10)—La(2)—O(12)	133,4(2)
		O(4)—La(1)—O(5)	132,8(2)	O(8)—La(2)—O(12)	84,89(2)
		O(1)—La(1)—O(5)	83,9(2)	O(7)—La(2)—O(12)	82,5(2)
		O(6)—La(1)—O(5)	71,2(2)	O(9)—La(2)—O(12)	157,9(2)
		O(3)—La(1)—O(5)	158,7(2)	O(11)—La(2)—O(12)	69,5(2)
		O(12)—La(1)—O(5)	70,2(2)	O(5)—La(2)—O(12)	71,2(2)

собом, а два других — бидентатно-циклическим способом, т.е. являются мостиками между двумя атомами лантана. Таким образом, атом La(III) координирует 7 атомов кислорода с образованием координационного полиэдра в виде искаженной одношапочной тригональной призмы. Димерная структура образуется из двух таких призм с общей гранью (O(5)...O(12)), атомы лантана находятся на расстоянии 4,1028(5) Å. Длины связей La—O (La(1)—O(6) 2,560(5), La(1)—O(12) 2,537(5), La(2)—O(5) 2,488(5), La(2)—O(12) 2,544(5) Å) с мостиковыми атомами кислорода длиннее, чем расстояния между атомами лантана и атомами кислорода хелатных лигандов (La(1)—O 2,391(4)—2,438(5), $\angle\text{OLa}(1)\text{O}$ 70,2(2)—158,7(2)°, La(2)—O 2,390(5)—2,454(4) Å, $\angle\text{OLa}(2)\text{O}$ 68,6(2)—157,9(2)°) (см. таблицу). Длины связей в dpm-лигандах следующие: O—C 1,119(6)—1,339(8), C(sp²)—C(sp²) 1,37(1)—1,46(1), C(sp²)—C(sp³) 1,49(1)—1,63(1), C(sp³)—C(sp³) 1,44(2)—1,63(2) Å. Два dpm-лиганда — (O(1),O(2),C(1)—C(3)) (1), (O(3),O(4),C(11)—C(13)) (2) и (O(7),O(8),C(16)—C(18)) (4), (O(9),O(10),C(21)—C(23)) (5) в координационном окружении атомов лантана практически плоские (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости цикла не превышают 0,03 Å), третий dpm-лиганд — (O(5),O(6),C(6)—C(8)) (3) и (O(11),O(12),C(26)—C(28)) (6) имеет конформацию *софы*: углы перегиба по линиям O(5)...O(6) и O(11)...O(12) составляют 36,8 и 36,4° соответственно. Лиганды расположены друг к другу под углами: 1/2 — 95,3°, 1/3 — 68,8°, 2/3 — 79,2°, 4/5 — 99,1°, 4/6 — 69,2°, 5/6 — 78,0°. Длины связей и валентные углы в $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ хорошо согласуются с известными литературными данными [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. // Acta Crystallogr. — 1970. — **B26**. — P. 1843 — 1854.
2. Eisentraut K.J., Sievers R.E. // J. Am. Chem. Soc. — 1965. — **87**. — P. 5254 — 5256.
3. Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 1993. — **209**. — P. 47 — 53.

4. *Стабников П.А., Жаркова Г.И., Смоленцев А.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 577 – 584.
5. NETZSCH Proteus Thermal Analysis V.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany, 2005.
6. *Onuma S., Inoue H., Shibata S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1976. – **49**. – P. 644.
7. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
8. *Burla M.C., Caliandro R., Carrozzini B. et al.* // Appl. Crystallogr. – 2015. – **48**. – P. 306 – 309.
9. *Sheldrick G.M.* SHELX97 Release 97-2. – University of Gottingen, Germany, 1998.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
11. *Baxter I., Drake S.R., Hursthouse M.B. et al.* // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 1384 – 1394.
12. *Стабников П.А., Корольков И.В., Первухина Н.В. и др.* // Журн. общ. химии. – 2015. – **85**, № 1. – С. 144 – 153.